

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

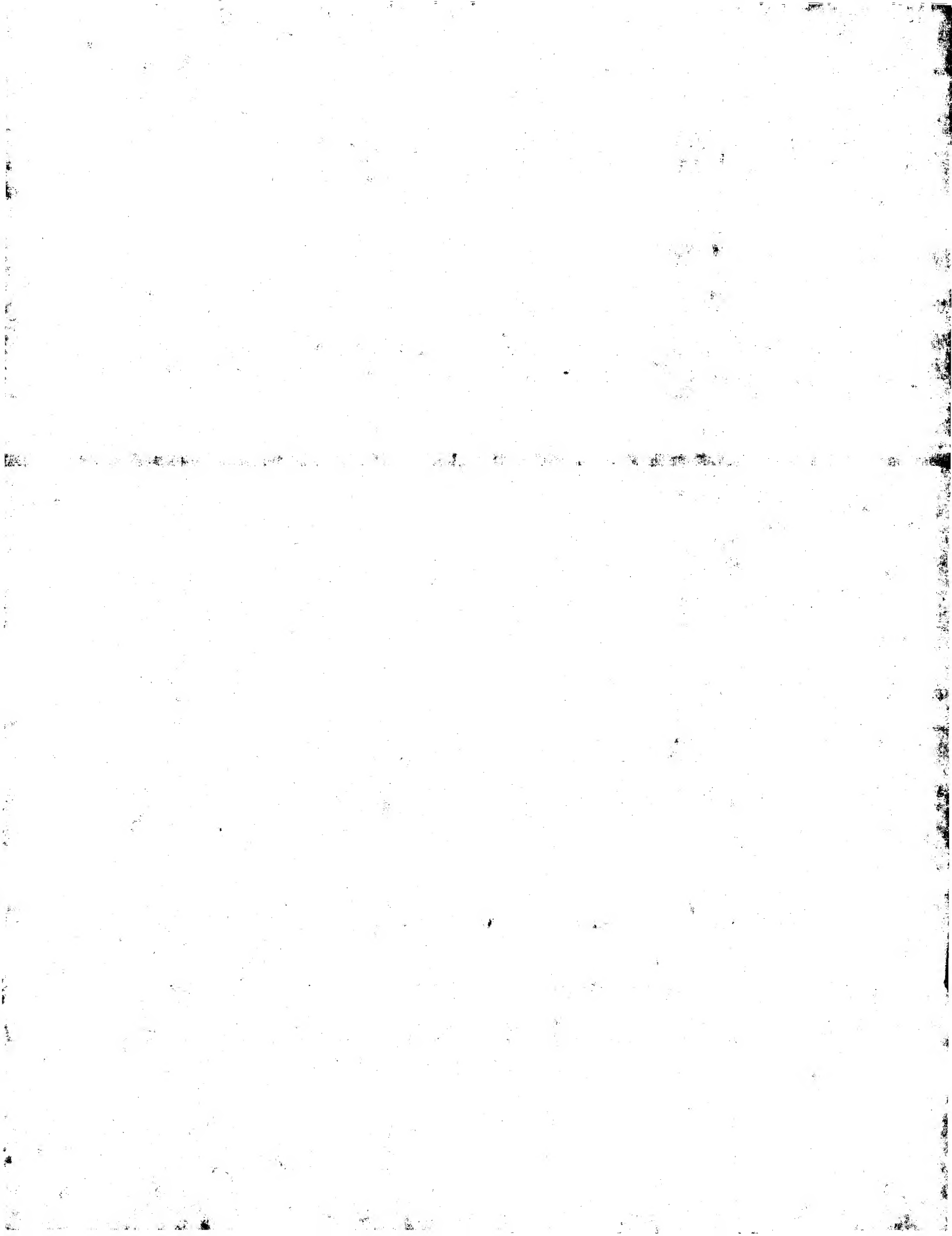
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



특2000-0022934

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

G01N 21/21

(11) 공개번호 특2000-0022934

(43) 공개일자 2000년04월25일

(21) 출원번호 10-1999-0037681

(22) 출원일자 1999년09월06일

(30) 우선권주장 98-252662 1998년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인 닛뽕덴끼 가부시끼가이샤 가네코 히사시

(72) 발명자 일본 도오코도 미나토꾸 시바 5초메 7방 1고

히로사와미지로

(74) 대리인 일본도오코도미나토꾸시바5초메7방1고닛뽕덴끼가부시끼가이샤나미

박해선, 조영원

심사청구 : 있음

(54) 발명분야 배향 평가방법, 평가장치 및 기록매체

요약

고정 편광상태의 적외선이 입사방위 상의 시료박막에 입사할 때 생성된 반사 적외선의 편광상태의 의존성은, 그 표면에 평행인 면 내에서 시료박막을 회전시키면서 측정된다. 그 다음, 시료박막의 광이방성은 입사방위 상의 편광상태의 의존성에 기초하여 결정된다. 그 후, 시료박막에서의 분자배향의 상태는 광이방성에 기초하여 결정된다.

도표도

도1

색인어

분자배향 평가장치

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1 은 본 발명에 따른 제 1 실시예의 분자배향 평가장치의 구성을 도시한 도면.
도 2 는 스테이지 (10) 의 구성을 도시한 도면.
도 3 은 러빙처리를 하지 않은 시료에 대하여 진폭비의 인버스 탄젠트 (inverse tangent) ϕ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프.
도 4 는 러빙처리를 하지 않은 시료에 대하여 위상차 Δ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프.
도 5 는 러빙처리를 하지 않은 시료에 대하여 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프.
도 6 은 러빙처리를 하지 않은 시료에 대하여 위상차 Δ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프.
도 7 은 파수 1500 cm^{-1} 의 피크에 대하여 위상차 Δ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프.
도 8 은 파수 1500 cm^{-1} 의 피크에 대하여 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프.
도 9 는, 입사방위의 변화에 따라, 적외선이 적용된 영역의 변화를 도시한 도면.
도 10 은, 본 발명에 따른 제 2 실시예에서, 위상차 Δ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프.
도 11 은, 본 발명에 따른 제 2 실시예에서, 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프.
도 12 는 입사방위 의존성을 결정하는 방법을 도시한 흐름도.
도 13 은 막 구조 파라미터를 최적화하는 방법을 도시한 흐름도.
도 14 는 컴퓨터 (14) 를 이용한 제어방법을 도시한 흐름도.
도 15 는, 본 발명에 따른 제 3 실시예에 의해 얻어진 파수 1500 cm^{-1} 의 피크에 대하여 위상차 Δ 성분

들의 최대 및 최소 사이의 차이의 분포를 도시한 도면.

도 16 은, 도 1 의 평가장치를 위한 컴퓨터 (14) 로서 사용된 컴퓨터 시스템의 구체적인 구성을 도시한 블록도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

- | | |
|--------------|------------------------|
| 1 : 용기 | 4 : FT-IR 장치 |
| 5 : 편광자 | 6 : 광탄성소자 |
| 7 : 검광자 | 8 : 검출기 |
| 9 : 시료 | 10 : 스테이지 |
| 11 : 오토콜리메이터 | 14 : 컴퓨터 |
| 21 : 회전 스테이지 | 22, 23, 25 : 평행이동 스테이지 |
| 51 : 증압처리장치 | 53 : 주 메모리 |
| 54 : 입력장치 | 55 : 표시장치 |
| 56 : 판독장치 | 57 : 기록매체 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 액정분자에 초기배향을 적용하는 액정배향막과 같은 이방성 분자배향을 갖는 박막의 분자배향 상태를 평가하는 방법 및 장치, 그리고 이러한 방법 및 장치를 위한 기록매체에 관한 것이다.

이방성 분자배향을 갖는 박막 (이방성 박막) 을 평가하기 위하여, 지금까지 여러가지 방법이 제안되어 왔다. 가시광선을 이용한 방법으로서, 예를 들면, 복수의 파장이 입사할 때 발생된 반사광 강도의 입사각 의존성을 측정하는 방법 (일본 특개평 5-5699 및 4-329333 호 공보) 이 제안되어 있다. 또한, 반사광 강도의 입사각 및 입사방위 의존성을 측정하는 방법 (일본 특개평 3-65637 호 공보) 과, S 편광성 분만을 갖는 입사광 및 P 편광성분만을 갖는 입사광으로부터 발생된 반사광 강도의 입사각 및 입사방위 의존성을 능률적으로 측정하는 방법 (일본 특개평 8-152307 호 공보) 이 제안되어 있다. 또한, 시료를 면 내에서 회전시키면서, 반사광의 편광상태의 입사방위 의존성으로부터, 배향부의 유전을, 막 두께, 및 주 유전을 좌표의 방향과, 무배향부의 유전을 및 막 두께를 결정하는 방법 (일본 특개평 9-218133 호 공보) 이 제안되어 있다.

가시광선을 이용한 방법에 따르면, 대부분의 박막에 대한 결정구조와 광학적 이방성 사이의 상관성이 이미 알려져 있기 때문에, 결정성이 높은 무기물의 박막에 대해, 분자배향과 등가인 결정배향을 정량적으로 평가할 수 있다. 특히, 일본 특개평 08-218133 에 개시된 방법에 따르면, 광학적 이방성뿐 아니라 시료의 두께도 결정할 수 있다.

이와 대조적으로, 유기박막은, 일반적으로 결정성이 매우 낮기 때문에, 막의 광학적 이방성으로부터 분자배향을 결정하기가 곤란하다. 특히, 액정배향막으로 대표되는 고분자박막의 경우, 분자 사슬들이 상호 꼬여있을 것으로 예상된다. 이로 인해, 고분자 사슬을 구성하는 기본단위의 광학적 특성은 고분자 사슬의 광학적 특성을 정확하게 반영하지는 않는다. 즉, 결정성이 낮은 박막, 즉, 액정배향막과 같은 고분자 유기박막의 분자배향은, 가시광선을 이용한 광학적 이방성을 측정함으로써 결정될 수 없다.

유기박막의 분자배향상태를 평가하기 위하여, 적외선편광한 적외선을 이용한 적외선 흡수분광법이 널리 행해지고 있다. 이 방법은, 예컨대, R. Arafune 등의 "Appl. Phys. Lett.", 71, 2755(1997) 에 의해 개시되어 있다. 이 방법은, 시료를 투과하는 적외선의 편광방위와 시료방위와의 상대적 각도에 대한 적외선 강도의 변화량을 측정하는 것이다. 즉, 이 방법은, 적외선 흡수량이 분자배향방위에 따라 변하는 이색성 (dichroism) 을 검출하여, 배향방위를 평가하는 것이다. 그러나, 이 방법의 적용범위는, 실리콘기판 및 칼슘 플루오라이드 (형식: CaF_2) 와 같은 적외선을 투과하는 기판상에 형성된 막에 한정된다.

적외선은 글라스기판을 투과하지 않기 때문에, 액정배향막과 같이 글라스기판상에 형성된 막의 분자배향상태를, 이 방법으로 측정할 수는 없다.

최근, 박막표면에 적외선을 적용할 때 발생하는 반사광의 편광상태의 파장분산을 평가하는 적외 열립소메트리 (infrared ellipsometry) 가 개발되었다. 실리콘기판과 탄소막의 결합상태의 평가 (T. Heitz 등의 "Appl. Phys. Lett.", 72, 780 (1998)) 가 개시되어 있다. 또한, 실리콘기판상의 BPSG (boronphosphosilicate glass) 의 막 두께 및 조성을 평가하는 방법 (R. Ossikovski 등의 "Appl. Phys. Lett.", 65, 1236 (1994)) 이 개시되어 있다. 이들 방법에 따르면, 분자배향을 반영하여, 특정의 적외 흡수파장에서 편광상태가 크게 변화한다. 따라서, 적외선 흡수분광과 동일한 방식으로 화학적 조성에 관한 정보를 얻을 수 있다. 또한, 글라스기판상의 시료를 측정할 수 있다. 그러나, 이들 방법은 등방적인 막에 대해서만 적용할 수 있다.

상술한 바와 같이, 가시광선을 사용하는 방법은, 결정성이 높은 무기물의 박막에 적절히 적용될 수 있지만, 유기박막의 분자배향상태의 측정에 적용될 수는 없다. 적외선의 흡수를 이용하는 방법에서는, 예컨대, 적외선을 투과하지 않는 글라스기판 상에 형성된 박막의 분자배향상태를 측정할 수 없다. 적외 분광 열립소메트리에서는, 글라스기판 상의 시료를 측정할 수 있지만, 분자배향이 이방적인 박막을 평가

할 수 없다.

따라서, 이러한 상황에서는, 글라스기판 상에 형성된 이방성을 갖는 유기박막 (예컨대, 액정배향막) 의 분자배향상태를 측정하는 방법은 존재하지 않는다.

본 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 임의의 기판상에 형성된 이방성을 갖는 유기박막의 분자배향상태를 알 수 있는 박막 분자배향 평가방법 및 평가장치와, 그 평가의 기록매체를 제공하는 것이다.

본 발명의 일태양에 따르면, 박막에서의 분자배향을 평가하는 방법은, 일정한 편광상태의 적외선을 시료 박막에 입사할 때 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을, 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키면서 측정하는 단계를 포함한다. 또한, 이 방법은, 편광상태의 입사방위 의존성에 기초하여 시료박막의 광학적 이방성을 결정하는 단계, 및 광학적 이방성에 기초하여 시료박막에서의 분자배향상태를 결정하는 단계를 포함한다.

본 발명의 다른 태양에 따르면, 박막에서의 분자배향을 평가하는 장치는, 일정한 편광상태의 적외선을 발생하여 이 적외선을 시료박막에 입사시키는 광원, 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키는 회전 스테이지 (stage), 및 시료박막으로부터 반사한 적외선을 검출하는 검출기를 포함할 수 있다. 또한, 이 장치는, 회전 스테이지에 의해 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키면서 검출기에 의해 검출된 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정하고, 편광상태의 입사방위 의존성으로부터 시료박막의 광학적 이방성을 결정하며, 광학적 이방성에 기초하여 시료박막에서의 분자배향상태를 결정하는 감광자 (analyzer) 를 포함한다.

본 발명에서는, 시료박막 상의 복수의 측정점에서 입사방위 의존성을 측정하고, 시료박막의 분자배향상태의 면 내 (in-plane) 분포를 구하는 것이 바람직하다. 광원은 푸리에 변환 적외 분광장치 및 편광자를 포함할 수도 있다. 또한, 측정을 위해 적외선을 사용하므로, 시료박막과, 입사 및 반사 적외선의 광로를 진공중 또는 불활성기체 내에 배치하는 것이 바람직하다. 불활성기체는, 예컨대, 질소기체와 희유기체 (rare gas) 중에서 선택된 1 종 이상의 기체이다.

본 발명에 따르면, 시료표면에 적외선을 입사할 때 발생하는 반사광의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정함으로써, 박막의 분자배향에 관한 직접적인 정보를 얻는다. 동일한 측정점의 입사방위 의존성을 측정할 때, 회전축이 시료면에 수직으로 측정점을 통과하는 회전 스테이지는 시료를 유지할 수도 있고, 시료를 이 스테이지를 사용하여 회전시킬 수도 있다. 또한, 분자배향의 면 내 분포를 측정할 때, 상이한 방위로 평행이동하는 2 개의 스테이지가 회전 스테이지 상에 설치할 수도 있고, 시료를 이 스테이지 상에 유지할 수도 있다. 시료면 상의 측정위치는 이 평행이동 스테이지에 의해 주사된다.

또한, 측정된 반사 적외선의 입사방위 의존성을 4×4 의 행렬 (matrix) 을 이용한 행렬법에 기초하여 해석함으로써, 적외선 흡수에 기여할 수도 있는 화학적 부위의 배향상태에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있다.

반사광의 편광상태를, 4×4 의 행렬에 의해 계산할 수 있다. 이 계산법은, 예컨대, D. W. Berman and T. J. Scheffer : "Phys. Rev. Lett.", 25, 577 (1970) 에 기재되어 있다.

이 방법에 따르면, 입사각 β 에서 시료에 광이 입사하는 경우, 입사광, 반사광, 및 기판을 투과한 광의 전자계의 상태들을, Φ_i , Φ_r , Φ_t 로 각각 표현하면, 4×4 의 행렬 L 과 막 두께 d 를 이용하여, 분자배향 및 단축 이방성인 막의 경우에 다음과 같은 관계가 성립한다:

$$\Phi_r = \exp(idL)(\Phi_i + \Phi_t)$$

행렬 L 의 요소 Δ_{11} , Δ_{12} , Δ_{13} , Δ_{21} , Δ_{22} , Δ_{23} , Δ_{31} , Δ_{32} , Δ_{33} 는 0 이다. 잔여 요소들은 다음과 같다:

$$\Delta_{11} = -(\epsilon_s - \epsilon_o) \sin \beta \sin \theta \cos \theta \sin \Phi / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{12} = 1 - \sin^2 \beta / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{13} = (\epsilon_s - \epsilon_o) \sin \beta \sin \theta \cos \theta \cos \Phi / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{21} = \epsilon_o [\epsilon_s - (\epsilon_s - \epsilon_o) \sin^2 \theta \cos^2 \Phi] / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{22} = -\epsilon_s (\epsilon_s - \epsilon_o) \sin^2 \theta \cos^2 \Phi / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{23} = -\epsilon_o(\epsilon_s - \epsilon_o) \sin \theta \cos \Phi \sin \Phi / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta)$$

$$\Delta_{34} = 1$$

$$\Delta_{43} = \epsilon_o[\epsilon_s - (\epsilon_s - \epsilon_o) \sin^2 \theta \sin^2 \Phi] / (\epsilon_s \cos^2 \theta + \epsilon_o \sin^2 \theta) - \sin^2 \theta$$

여기서, ϵ_s 와 ϵ_o 는 주 유전율 좌표계로 표현한 유전율이고, θ 는 주 유전율좌표의 막표면에 대한 경사각, Φ 는 입사광의 면 내 방위각이다.

이를 식에 기초한 반사광의 편광상태의 계산에 있어서, ϵ_s 와 ϵ_o 사이에 차이가 있으면, 반사광의 편광상태에 이방성이 발생하는 것이 나타난다. 또한, 막표면에 대한 주 유전율좌표의 각도에서의 차이는 입사방위 의존성을 반영한다. 그러므로, 반사 적외광의 편광상태의 입사방위 의존성의 측정값으로부터 이방적 유전율과 주축의 그라디언트 (gradient)를 결정할 수 있다. 또한, 유전율에는 흡수가 반영되므로, 적외선 흡수에 기여한 구조단위의 방향의 이방성을 결정할 수 있다.

본 발명에서 적외선 방사를 이용하는 이유는, 적외선이 분자진동과 상호작용하므로, 적외선을 이용하므로써, 분자진동에 대응하는 분자구조 자신의 방향 (배향상태)에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉, 적외선 방사를 이용하므로써, 복소 유전율이 측정될 수 있고, 각 분자진동 자신의 복소 유전율을 이미 알고 있으면, 분자배향을 결정할 수 있다. 가시광이나 자외광을 이용하여 편광상태를 측정하면, 이러한 파장영역의 광이 분자진동과의 상호작용을 갖지 않으므로, 분자배향을 결정할 수 없다.

본 발명에 따르면, 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정하므로써, 글라스기판 상에 형성된 액정 배향막과 같은 유기막의 분자배향상태 및 두께를 결정할 수 있다. 또한, 컴퓨터로 제어되는 회전 스테이지 상의 상이한 두 방향으로 움직이는 평행 스테이지가 제공된 시료 스테이지를 이용하므로써, 분자배향상태의 면 내 분포를 자동적으로 측정할 수 있다. 또한, 타원형 매퍼쳐 (elliptical aperture) 또는 실린더형 미러 (mirror)를 이용하여, 시료표면 상에 적용된 적외선의 형상을 원형으로 하므로써, 면 내 시료 멤브레인 (membrane)의 불균일성으로부터 야기된 측정값의 불규칙성이 감소될 수 있다.

본 발명의 구성 및 작용

첨부도면을 참조하여, 본 발명에 따른 실시예들에서, 박막 분자배향 평가장치와 이 평가장치를 이용한 평가방법을 상세히 설명한다. 도 1은, 본 발명에 따른 제 1 실시예에서, 분자배향 평가장치의 구성을 도시한 도면이다.

제 1 실시예에서, 적외선의 광로가 회유기체 또는 질소기체와 같은 불활성기체, 또는 진공을 통하도록, 시료 (9) 및 검출기 (8)와 같은 광학소자를 포함한 주요부분이 용기 (1) 내에 포함되어 있다. 용기 (1)에는, 기체의 도입구에 설치된 밸브 (2), 배출구에 설치된 밸브 (3), 및 시료도입구의 도어 (door) (12)가 설치된다. 용기 (1)로서는, 두께 1 cm의 마크릴 수치 용기나 검사창이 있는 스테인레스 용기를 이용할 수 있다. 용기 (1) 내에서는, 형상 (W) 필라멘트를 이용한 적외선원과 간섭계를 포함한 FT-IR (Fourier transform infrared) 분광장치 (4)가 설치되어 있다. 이 실시예에서는, FT-IR 장치 (4)의 시료부위 미러 (mirror)를 배치한다. 이 미러는 적외선을 FT-IR 장치 (4)의 외부로 도입하도록 한다.

시료 (9)가 장착된 스테이지 (10)를 용기 (1) 내에 설치한다. 편광자 (5)와 광탄성소자 (photoelastic element) (6)를 FT-IR 장치 (4)와 스테이지 (10) 사이에 순서대로 배치한다. 또한, 시료 (9)로부터 반사된 적외선을 검출하는 검출기 (8)를 용기 (1) 내에 배치한다. 스테이지 (10)와 검출기 (8) 사이에 검광자 (7)를 배치한다. 용기내에서, FT-IR 장치 (4)로부터 출력된 적외선이 편광자 (5)와 광탄성소자 (6)를 통해 시료 (9)로 입사한다. 시료 (9)에 의해 반사된 적외선은 검광자 (7)를 통해 검출기 (8)로 입사한다. 광탄성소자 (6)는, 예컨대, 40 kHz의 변조진동수에서 편광상태를 변조시킨다. 검출기 (8)는 적외선의 강도를 검출한다.

또한, 입사적외선에 대한 시료 (9)의 그라디언트를 검출하는 오토클리메이터 (autocollimator) (11)를 용기 (1) 내에 설치한다. 시료 (9)의 그라디언트 조정의 작업능률을 향상시키기 위하여, 시료 (9)로부터의 반사광 위치를 모니터링하는 CCD 카메라를 설치하고, CCD 카메라의 모니터 화상을 보여주는 디스플레이 (13)를 용기 (1) 외부에 설치한다.

광학계의 배치는, 용기 (1)의 설치와 스테이지 (10)의 구성을 제외하고는, B. Drevillon 등의 "Thin Solid Films", 236, 204 (1993)에 기재된 것과 기본적으로 동일하다.

다음으로, 스테이지 (10)에 대해 설명한다. 도 2는 스테이지 (10)의 구성을 도시한 도면이다.

이 실시예에 이용된 스테이지 (10)는, 시료 (9)로의 적외선의 입사방위를 조정하기 위해, 회전 스테이지와, 회전면내 이동용의 2개의 평행이동 스테이지를 포함한 것이다.

입사방위조정용의 회전 스테이지 (21)는, 그 회전축이 시료표면 상의 적외선이 적용된 위치를 통과하도록 배치된다. 2개의 평행이동 스테이지 (22, 23)는, 그들의 이동방향이 회전축과 직교하고 평행이

동방향으로 서로 직교하도록, 회전 스테이지 (21) 상에 적층된다. 시료를 장착하기 위한 장착판 (26) 은, 평행이동 스테이지 (22) 상부에 설치된다. 시료표면의 광학적 경사각을 조정하는 노브 (knob) (24) 를 장착판 (26) 에 설치한다. 노브 (24) 를 조정하면, 장착판 (26) 의 그라디언트 각을 조절할 수 있다. 또한, 회전 스테이지 (21) 의 회전축에 평행하게 이동하는 평행이동 스테이지 (25) 를 회전축 (21) 아래에 설치한다. 도 2 의 화살표는, 회전 스테이지 (21) 와, 평행이동 스테이지 (22, 23, 25) 의 이동방향을 각각 나타낸다.

또한, 이 실시예의 평가장치에는, 시료 (9) 의 표면에 형성된 박막의 이방성의 면 내 분포를 자동 측정하기 위해, 제어용 컴퓨터 (14) 가 설치된다. 컴퓨터 (14) 는, FT-IR 장치 (4), 광탄성소자 (6), 검출기 (8), 스테이지 (10) 의 동작 및 데이터입력을 제어한다.

광 빔 (light beams) 을 좁히는 애퍼처 (aperture) (도시되지 않음) 를 시료 (9) 의 입사측 (FT-IR 장치 (4) 측) 과 반사측 (검출기 (8) 측) 에 각각 제공한다. 예컨대, 애퍼처는 원형 애퍼처일 수도 있다.

다음으로, 상기 평가장치의 조립방법을 설명한다.

우선, 측정시료의 위치를 결정하기 위하여, 예컨대, 금 (Au) 으로 코팅된 직경이 10 mm 인 미러를, 편광자 (5), 광탄성소자 (6), 및 검광자 (7) 가 설치되지 않은 상태에서, 시료위치의 표면에 장착한다. 다음으로, 검출기 (8) 에서의 반사 적외선 강도가 최대가 되도록, 스테이지 (10) 의 높이를 조절한다. 그후, 표면에 금을 코팅한 영역을 갖는 복수의 연마된 광학적 글라스 편을 준비한다. 금이 코팅된 영역의 직경이, 5 mm, 3 mm, 1 mm 로 점차 작아지도록 하여, 각 광학 글라스 편을 시료위치에 배치한다. 상기 조정을 반복한다. 금이 코팅된 영역의 직경이 1 mm 인 미러 (광학 글라스 편) 를 이용한 조정으로 인해 적외선 강도가 최대에 이른 상태에서, 오토폴리메터 (11) 의 위치를 조정한다. 그후, 편광자 (5), 광탄성소자 (6), 및 검광자 (7) 를 장착하여, 동일한 순서로 재조정한다.

상술한 단계는, 분위기를 유지하는 용기 (1) 의 측벽의 일부가 존재하지 않는 상태에서 수행된다. 상기 재조정을 한 후, 측벽을 제공하고 조정된 위치를 확인한다.

다음으로, 상술한 평가장치를 이용하여, 시료에서의 박막의 분자배향의 이방성을 평가하는 방법에 대해, 실제로 행해진 측정예 기초하여, 설명한다.

우선, 시료의 제조방법을 설명한다. 글라스기판 (Corning Inc. 7059) 상에, 일산화탄 (Nissan Chemical Industries, Ltd.) 에서 만든 폴리이미드 PI-C 를 스프인코팅 (spin-coating) 하고, 90 °C 에서 30 분간 가열한 후, 250 °C 에서 60 분간 가열하여, 시료 C 를 준비한다. Five Lab. 사에서 만든 엘립소메터 (ellipsometer) MARY-102 를 이용하여, 입사각 70° 에서 시료 C 의 폴리이미드막의 두께를 측정해 보니, 72 nm 이었다.

그후, 시료 C 에 대하여, 직경 50 mm 의 포 롤러 (cloth roller) 를 이용하여, 침투깊이 0.05 mm, 회전속도 800 rpm, 기판이동속도 30 mm/s 로 2 회 러빙을 실시하였다. 또한, 참조시료로서, 소성 (baking) 후에 러빙처리를 실시하지 않은 시료도 제조하였다. 러빙처리를 하지 않은 시료면 상의 10 개의 지점들, He-Ne 레이저를 광원으로 한 엘립소메터로 측정하였다. 막 두께는 59 ± 4 nm 이었고, 굴절률은 1.62 ± 0.1 이었다.

이 실시예에서는, 마크릴 용기 (1) 를 사용하여, 2 개의 시료를 측정하였다. 각 애퍼처의 형상은 원형이었다. 용기 (1) 내에 불활성기체의 아르곤 (Ar) 기체를 도입하여 측정을 하였다. 분위기 내에 잔존하는 수분에 기인한 피크가 눈에 잘 띄지 않게 되는 데 약 50 분이 걸렸다. 시료 (9) 의 높이는, 반사 적외선 강도가 최대가 되도록 조정되었고, 광학적 경사각은 오토폴리메터 (11) 를 이용하여 조정되었다.

이방성은 다음과 같이 측정되었다. 시료표면에 대해 적외선의 입사각을, 예컨대, 62° 로 설정하였고, 편광자 (5) 에 의해 직선편광된 적외선을 시료 (9) 에 조사하였다. 검광자 (7) 를 회전시키면서, 시료 (9) 로부터 반사된 적외선을 검출기 (8) 로 검출하여, 반사 적외선의 편광상태 (S 성분의 진폭과 P 성분의 진폭) 를 관측하였다. 잘 알려져 있는 바와 같이, S 성분은 시료표면에 평행인 방향의 편광성분이고, P 성분은 S 성분에 직교하는 방향의 편광성분이다. 편광자 (5) 에 의한 직교편광의 방향은, 광탄성소자 (6) 가 편광상태를 변조하지 않은 상태에서, 시료 (9) 에 입사하는 광의 S 및 P 성분의 진폭이 서로 같아지는 방향으로 설정되었다. 이 실시예에서, 검출기 (8) 는 FT-IR 장치 (4) 의 동작과 동기하여 적외선을 검출함으로써, 모든 파장에 대한 편광상태를 측정할 수 있다.

이 측정결과와 평가에서, 반사 적외선의 S 성분의 진폭 A_s 와 P 성분의 진폭 A_p 의 진폭비 (A_p/A_s) 의 인버스 탄젠트 $\phi (= \tan^{-1}(A_p/A_s))$ 와, S 성분의 위상 δ_s 와 P 성분의 위상 δ_p 사이의 위상차 $\Delta (= \delta_p - \delta_s)$ 를, 시료에 의해 반사된 광의 편광상태를 나타내는 파라미터로 사용한다.

검광자 (7) 를 회전시킬 때 검출기 (8) 에 의해 검출된 광의 강도변화를 측정한다. 검광자 각에서의 검광자 (7) 를 통과하는 광의 강도의 푸리에 함으로부터, 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 와 위상차 Δ 를 구할 수 있다. 위상차 Δ 는 주파수함수이므로, 위상차 Δ 로서 2 개의 값이 얻어진다. 이로 인해, 광탄성소자 (6) 를 이용하여 편광상태를 변화시키므로써 측정을 더 계속한다. 편광상태를 변화시켜도 변화하지 않는 쪽의 값을 위상차 Δ 의 최종값으로 채용한다.

FT-IR 장치 (4) 로부터 방출된 적외선의 파수 (파장) 를 변화시키면서, 인버스 탄젠트 ϕ 와 위상차 Δ 를 측정하였다. 그후, 인버스 탄젠트 ϕ 및 위상차 Δ 의 적외선 파수 의존성, 즉, 파수분산을 각각 구했다. 이 때, 회전 스테이지 (21) 에 의해 시료 (9) 를 수평회전시켜, 입사방위를 0° 또는 60° 로 설정하고, 파수분산을 구했다. 입사방위는, 회전 스테이지 (21) 에 설정한 기준방위에 대한 상대방위로 표현되었음을 주의한다.

도 3 은, 러빙처리를 하지 않은 시료 (참조시료) 에 대한 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프이다. 도 4 는, 러빙처리를 하지 않은 시료 (참조시료) 에 대한 위상차 Δ 의 적

외선 파수 의존성을 도시한 그래프이다. 한편, 도 5 는, 러빙처리를 한 시료 (시료 C) 에 대한 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프이다. 도 6 은, 러빙처리를 한 시료 (시료 C) 에 대한 위상차 Δ 의 적외선 파수 의존성을 도시한 그래프이다. 도 3 내지 도 6 에서, 백색 원 (○) 은 입사방위 0° 에서의 결과를 나타내고, 흑색 원 (●) 은 입사방위 60° 에서의 결과를 나타낸다.

등방성 막에 대한 참조시료의 결과를 도시한 도 3 및 도 4 에서, 입사방위 0° 와 60° 사이에 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. 이방성 막에 대한 시료 C의 결과를 도시한 도 5 및 도 6 에서, 파수 1500 cm^{-1} 및 1700 cm^{-1} 부근의 미세구조에 주목하면, 얼마 안되지만 입사방위의 차이 사이에 상이함이 보인다. 따라서, 러빙처리를 하지 않은 시료에서 관측되지 않은 미세구조가, 러빙에 기인하여 분자배향에 이방성이 발생했다고 간주되는 시료에서 관측되었다. 상기로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 실시예의 평가 장치에 따르면, 입사방위 의존성을 측정하지 않아도 막의 이방성의 유무에 관한 판단을 할 수 있다.

다음으로, 러빙처리를 하지 않은 시료 (참조시료) 와 러빙처리를 한 시료 (시료 C) 에 대해서, 회전 스테이지 (21) 를 조작하여, 60° 간격으로 입사방위 의존성을 측정하였다.

도 7 은, 파수 1500 cm^{-1} 의 피크에 대해서, 위상차 Δ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프이다. 도 8 은, 파수 1500 cm^{-1} 의 피크에 대해서, 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프이다. 도 7 및 도 8 에서, 백색 원 (○) 은 러빙처리를 하지 않은 시료 (참조시료) 에 대한 결과를 나타내고, 흑색 원 (●) 은 러빙처리를 한 시료 (시료 C) 에 대한 결과를 나타낸다.

도 7 및 도 8 에 도시된 바와 같이, 위상차 Δ 및 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 모두에 대하여, 러빙처리를 한 시료에 대한 입사방위의 차이에 기인한 편광상태의 차이가, 러빙처리를 하지 않은 시료에 대한 것보다 더 컸다. 따라서, 이 실시예에서의 평가장치를 이용함으로써, 러빙에 의해 분자배향에 이방성이 발생하였음을 알 수 있다.

절소기체 분위기에서 이 측정을 하였다면, 용기 (1) 내에 잔존하는 수분 등의 퍼지 (purge) 에 요하는 시간이 약 40 분으로 약간 단축되지만, 상술한 측정과 다른 큰 차이는 보이지 않았다.

다음으로, 본 발명에 따른 제 2 실시예를 설명한다. 이 실시예에서, 용기 (1) 는 스테인레스 강철로 만들어지고, 각 애퍼처의 형상은 타원형이다.

분위기 처환을 위한 퍼지 시간을 단축하기 위하여, 진공배기와 기체의 재도입이 효과적이다. 그러나, 제 1 실시예에 사용된 아르곤 용기 (1) 는 그 내부와 외부 사이의 압력차에 견디지 못한다. 따라서, 제 2 실시예에서, 스테인레스 용기 (1) 를 사용하였다. 적외선 광로의 조정과 시료위치의 조정은, 상술한 제 1 실시예에서의 아르곤 용기의 경우와 동일하다.

원형 애퍼처에 의해 원형부가 증해진 적외선을 사용하면, 적외선은 시료표면에 경사져 입사한다. 이 때문에, 적외선을 조사한 시료표면상의 영역의 형상은 입사방향으로 장축을 갖는 타원으로 된다. 도 9 는, 입사방위의 변화에 따라 적외선이 조사된 영역의 변화를 도시한 도면이다. 도 9 에 도시된 바와 같이, 입사방위가 변화함에 따라, 이 타원의 장축의 방향이 변화한다. 그 결과, 편광상태의 입사방위 의존성의 측정 정밀도가 저하한다. 이를 고려하여, 제 2 실시예에서, 각 애퍼처는, S 편광방향으로 장축을 갖는 타원형이 되도록 설정되었다. 그 결과, 적외선이 조사된 시료표면 상의 영역이 원형으로 되었다. 이러한 애퍼처를 이용하여, 용기 (1) 내부를 회전펌프로 배기한 후, 2 개의 시료 (러빙을 실시한 시료와 러빙을 실시하지 않은 시료) 에 대한 측정을 하였다. 시료제조방법은 제 1 실시예의 경우와 동일하다.

도 10 은, 제 2 실시예에서, 위상차 Δ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프이다. 도 11 은, 제 2 실시예에서, 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 입사방위 의존성을 도시한 그래프이다. 도 10 및 도 11 에서, 백색 원 (○) 은 러빙처리를 하지 않은 시료에 대한 결과를 나타내고, 흑색 원 (●) 은 러빙처리를 한 시료에 대한 결과를 나타낸다.

도 10 및 도 11 에 도시된 바와 같이, 제 1 실시예의 측정결과를 도시한 도 7 및 도 8 과 비교하면, 러빙처리를 하지 않은 시료는 위상차 Δ 와 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 입사방위 의존성이 모두 낮다. 이로부터, 제 1 실시예에서 알 수 있듯이, 위상차 Δ 에서의 차이와 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 에서의 차이는 막의 면 내 불균일성을 반영한다고 생각된다.

적외선을 도출하기 위한 FT-IR 장치 (4) 내의 시료부에, 타원형 애퍼처 대신에 실린더형 미러를 두어, 빔을 재형상화시키면, 적외선의 강도가 약간 더 강해진 점 외에는, 제 2 실시예에 비해 제 1 실시예에 의해, 우위의 효과가 얻어지지 않았다.

다음으로, 도 10 및 도 11 에 도시된 데이터에 기초하여, 폴리이미드 내의 페닐기 (phenyl-radicals) 에 대응하는 파수 1500 cm^{-1} 부근의 피크에 주목하여, 페닐기의 방향을 이하의 방법으로 결정하였다.

우선, 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정하였다. 이 경우, 반사 적외선의 편광상태는 4 × 4 행렬을 이용하여 계산하였다. 폴리이미드 막에 대응하는 4 × 4 행렬은 상기와 동일하다. 절소기체 또는 희유기체와 같은 불활성기체를 통과하는 입사광 및 반사광의 4 × 4 행렬의 요소 Δ_{ij} , Δ_{21} , Δ_{31} , Δ_{41} , Δ_{12} , Δ_{22} , Δ_{32} , Δ_{42} , Δ_{13} , Δ_{23} , Δ_{33} 는 0 이었다. 나머지 요소들은 다음과 같다:

$$\Delta_{11} = 0,$$

$$\Delta_{12} = 1 - \sin^2 \theta,$$

$$\Delta_{11} = 0,$$

$$\Delta_{12} = 1,$$

$$\Delta_{13} = 0,$$

$$\Delta_{14} = 0,$$

$$\Delta_{21} = 1,$$

$$\Delta_{22} = 1 - \sin^2 \beta$$

이를 행렬에서, 시료표면의 법선에 평행인 축을 Z 축으로, 적외선의 입사평면 및 시료표면에 평행인 축을 X 축으로, 그리고 X 및 Z 축에 수직인 축을 Y 축으로 정의한다. 다음 설명에서, 막 내에서의 4×4 행렬을 행렬 A 로, 불활성기체 (질소 또는 헥사기체) 내에서의 4×4 행렬을 행렬 B 로, 막 두께를 d 로 정의한다. 또한, 입사광, 반사광, 및 투과광의 전자계의 상태를, 각각, 4 개의 전자장성분 E_x, H_x, E_y, H_y 를 요소로 하는 열벡터 Φ_1, Φ_2, Φ_3 로 정의하면, 이들 벡터는 다음 식을 만족한다:

$$(\Phi_1 + \Phi_2) \exp(-i\omega Az) \exp(-i\omega Bd) = \Phi_3,$$

여기서, z 는 시료표면으로부터의 거리이며, 임의값이여도 된다. Φ_1 와 Φ_2 은 z 값에 의존하지만, 시료로부터의 반사율은, Φ_1 의 Φ_2 에 대한 비로부터 계산되므로, z 값에 의존하지 않는다. z = 0 이면, 다음 식이 얻어진다:

$$(\Phi_1 + \Phi_2) \exp(-i\omega Bd) = \Phi_3,$$

이 분석에서, $\exp(-i\omega Bd)$ 의 계산을 위해, 테일러 전개 (Taylor's expansion) 를 이용하여 $i\omega Bd$ 를 전개하였고, 24 차의 항까지 고려하였다. 고속으로 B 의 누승 (exponentiation) 을 계산하기 위해, 케일리-해밀턴 정리 (Cayley-Hamilton's theorem) 를 이용하였다. 또한, Φ_1 는 입사광이며, 임의값이여도 된다. 또한, Φ_2 는 스넬의 법칙에 따라 Φ_1 로부터 직접 계산될 수 있다. 이를 결과로부터, Φ_3 를 임의적으로 결정할 수 있다.

Φ_1 의 전계성분 E_x, E_y 와, 반사 적외선의 시료표면에 평행인 S 성분 E_{sp} 및 S 성분과 적외선의 진행방향에 수직인 P 성분 E_{np} 는 다음 관계가 성립한다:

$$E_{np} = E_{sp}$$

$$E_{sp} = E_{np} \cos \beta$$

즉, 반사광의 편광상태 (Δ_r, Φ_r) 는, 다음 식에 의해 결정된다:

$$\exp(i\Delta_r) \tan \Phi_r = E_{np} \cos \beta / E_{sp}$$

상기 계산은 각 측정방위에 대해서 행한다.

도 12 는 입사방위 의존성을 결정하는 방법을 도시한 흐름도이다.

먼저, 파장, 입사각, 및 막 구조 파라미터를 계산기에 입력한다 (단계 S101). 4×4 행렬을 계산한다 (단계 S102). 행렬의 고유값 및 고유벡터를 계산한다 (단계 S103). 케일리-해밀턴 정리를 이용하여, 실험실 좌표계에서의 전자장을 계산한다 (단계 S104). 광 고유의 좌표로 표현한 편광상태를 계산한다 (단계 S105). 계산결과를 출력한다 (단계 S106).

다음으로, 모든 방위에 대한 계산이 완료되었는지의 여부를 판정한다 (단계 S107). 완료한 경우, 입사방위 의존성의 측정 처리절차를 종료한다. 완료하지 않은 경우, 시료방위를 변경하고 (단계 S108), 단계 S102 내지 S107 로부터의 처리를 반복한다.

그후, 상기 절차에 의해 계산된, 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정결과와 비교하여, 계산결과가 측정결과와 일치하도록, 막 구조 파라미터를 최적화한다. 파라미터의 최적화는 다음과 같이 한다.

시료가 단축이방성이라고 가정하면, 반사광의 편광상태는 4×4 행렬을 이용하여 계산될 수 있다. 파수 1500 cm^{-1} 의 피크의 입사방위 의존성에 주목한다. 피크는 페닐기의 신축진동에 대응하므로, 페닐기의 분자배향은 이 피크의 흡수계수의 이방성을 결정함으로써 결정될 수 있다. 흡수의 존재를 고려

하면서, 주 유전을 좌표계로 표현된 2 개의 이방성 유전을 e_{xx} , e_{yy} 는 복소수로 되고, 각각 다음 식으로 표현된다:

$$e_{xx} = e_{xxr} + i e_{xxi}$$

$$e_{yy} = e_{yyr} + i e_{yyi}$$

여기서, i 는 허수이다.

막 구조 파라미터에서, 결정해야 할 6 개의 파라미터는, 이를 4 개의 파라미터 (e_{xxr} , e_{xxi} , e_{yyr} , e_{yyi}), 주 유전율좌표의 막 표면에 대한 그라디언트 각 θ , 및 막 두께 d 이다. 또한, 분자배향의 규칙성을 반영한 양인 유전율의 4 개의 성분 (e_{xxr} , e_{xxi} , e_{yyr} , e_{yyi}) 중, 함수에 대응하는 2 개의 허수성분 (e_{xxi} , e_{yyi}) 이, 분자배향에 관한 보다 직접적인 정보를 준다.

상기 측정에 의해 얻어진 값들은, 전체 원주를 60° 간격으로 측정하면, 6 방위에서의 값들이다. 따라서, 얻어진 값들은 6 방위의 반사광의 편광상태를 나타내는 12 개의 값이다. 따라서, 얻어진 값들은 막구조를 나타내는 이들 6 개의 파라미터를 결정하기에 충분하다.

그러나, 각 측정값들은 오차를 포함한다. 이로 인해, 해석적으로 얻은 파라미터들이 큰 오차를 포함할 수도 있다. 또한, 계산식의 비선형성이 높으므로, 해석적으로 6 개의 파라미터를 결정하기가 상당히 곤란하다.

상술한 것을 고려하여, 최소 제곱법에 의해 파라미터를 구하도록 결정되었다. 구체적으로, 6 개의 미지의 파라미터에 잠정적인 값들을 대입한다. 상기로부터 계산된 편광상태의 입사방위 의존성을 측정값과 비교하여, 그 차의 제곱의 합이 최소로 되는 값을 파라미터로 결정하였다. 잔차 (total remainder) R 과 각 측정점의 잔차 (J 번째 측정점) 는 다음과 같이 정의된다:

$$R = \sum W_1 (\Delta_{obs} - \Delta_{cal})^2 + W_2 (\Phi_{obs} - \Phi_{cal})^2$$

$$r_j = W_1 (\Delta_{obs} - \Delta_{cal})^2 + W_2 (\Phi_{obs} - \Phi_{cal})^2$$

여기서, Δ_{obs} 와 Δ_{cal} 은, 각각, 각 입사방위에서의 위상차 Δ 의 측정값과 계산값이며, Φ_{obs} 와 Φ_{cal} 은, 각각, 각 입사방위에서의 진폭비의 인버스 탄젠트 Φ 의 측정값과 계산값이다. 또한, W_1 과 W_2 는 가중값 (가중계수) 이다. 이들 가중계수는, 최적화과정에서, 위상차 Δ 의 일치가 진폭비의 인버스 탄젠트 Φ 의 일치에 우선하는지에 관한 우선도를 조절한다. 합 (Σ) 은 모든 측정방위에 대해 얻어진 값이다. 이 경우, 상술한 바와 같이, 측정방위의 수는 6 이다.

최소 제곱법에 의한 계산은, 주로 수정 마크워드법 (corrected Marquardt method) 에 기초하였고, 계산 알고리즘은, 고야나기 (Koyanagi) 의 "Data analysis by the method of least squares" (동경대학교출판회) 에 기초하였다. 구체적으로, 잔차 R 의 파라미터 의존성을 결정하기 위하여, 각 측정방위에서의 잔차 r_j 를 결정하는 6 개의 파라미터 각각은 편미분되고, 계산결과를 행렬 요소로서 포함한 미분행렬을 결정하였다. 그 결과, 6×6 의 행렬 A 를 얻었다. 또한, 잔차 r_j 를 요소로서 포함한 열벡터 B 를 정의한다. 이때, 다음 식을 충족시키는 열 벡터 P 파라미터는 수정벡터이다:

$$AP = B$$

이 값은, 새로운 막 구조 파라미터로서, 행렬 A 와 B 를 계산할 때 이용된 파라미터에 추가된다. 이 측정결과가 계산결과와 일치할 때까지, 이들 단계를 기본단계로서 계속한다.

막 구조 파라미터의 산출에서는 비선형성이 높으므로, 이 방법에 따라 수정된 파라미터에 의해 얻어진 수정 후의 잔차는 수정 전의 것보다 반드시 더 낮은 것은 아니다. 이로 인해, 잔차 R 이 수정전의 것보다 더 낮아질 때까지 수정벡터값을 반복하는 조작을 반복한다. 수정벡터의 크기를 반복하는 단계를 4 회 반복하여도 잔차가 감소하지 않으면, 미분 행렬의 대각요소에 임의의 수 (멈핑) 를 추가하여, 수정벡터를 계산한다. 추가된 값은 행렬 A 의 행렬식의 값의 1/4 에 기초한다. 각 멈핑조작에 의해 얻어진 수정벡터에 대해서, 잔차가 수정전의 잔차보다 더 작아질 때까지 수정벡터값을 4 회 이하의 회수로 반복시킨다. 잔차가 멈핑조작에 의해서도 감소하지 않으면, 멈핑값을 4 배로 증가시키는 조작을 5 회까지 수행한다.

도 13 은 막 구조 파라미터의 최적화방법을 도시한 흐름도이다.

우선, 초기 파라미터를 설정한다 (단계 S111). 편광상태를 계산한다 (단계 S112). 계산값과 측정값을 서로 비교하여, 잔차 R 을 계산한다 (단계 S113). 그후, 잔차 R 이 소정의 수렴조건을 충족하는지를 판정한다 (단계 S114). 수렴조건을 충족하면, 결과를 출력하고 (단계 S116), 처리절차를 종

료한다.

한편, 단계 S114 에서, 전장차 R 이 수렴조건을 충족하지 않으면, 반복회수가 상한에 도달하였는지를 판정한다 (단계 S115). 반복회수가 상한에 도달하면, 결과를 출력하고 (단계 S116), 처리절차를 종료한다.

반복회수가 단계 S115 에서 상한에 도달하지 않으면, 미분행렬 A 를 계산한다 (단계 S117). 수정벡터 P 를 계산한다 (단계 S118). 다음에, 수정벡터 P 를 막구조 파라미터에 가산하여 얻은 새로운 막구조 파라미터에 기초하여, 편광상태를 계산한다 (단계 S119). 계산값과 측정값을 서로 비교하여 전장차 R 을 계산한다 (단계 S120). 수정후의 전장차 R 이 수정전보다 증가하였는지를 판정한다 (단계 S121). 전장차 R 이 증가하지 않았으면, 단계 S119 에서 얻은 파라미터로 막구조 파라미터를 치환한다 (단계 S122). 그후, 단계 S112 부터 시작하는 단계들을 반복한다.

전장차 R 이 단계 S121 에서 증가하지 않으면, 수정벡터의 노름 (norm) 을 반감한다 (단계 S123). 다음에, 편광상태를 계산한다 (단계 S124). 계산값을 측정값과 비교하여 전장차 R 을 계산한다 (단계 S125). 그후, 수정후의 전장차 R 이 수정전보다 증가하였는지를 결정한다 (단계 S126).

전장차 R 이 단계 S126 에서 증가하지 않았으면, 단계 S119 에서 얻은 막구조 파라미터로 파라미터를 치환하고 (단계 S122), 단계 S112 부터 시작하는 단계들을 반복한다.

전장차 R 이 단계 S126 에서 증가했으면, 수정벡터의 노름을 반감하는 반복회수가 상한에 도달하였는지를 판정한다 (단계 S127). 반복회수가 상한에 도달하지 않으면, 단계 S123 으로 절차가 되돌아와서, 수정벡터의 노름을 반감하는 단계들을 반복한다.

반복회수가 단계 S127 에서 상한에 도달하면, 멍핑을 미분행렬 A 에 부가하는 반복회수가 상한에 도달하였는지를 판정한다 (단계 S128). 단계 S128 에서 멍핑회수가 상한에 도달하면, 결과를 출력하고 (단계 S116), 절차를 종료한다.

멍핑회수가 단계 S128 에서 상한에 도달하지 않으면, 미분행렬 A 의 멍핑을 변경한다 (단계 S129). 그후, 단계 S118 로부터 시작하는 단계들을 반복한다.

이런 식으로, 막구조 파라미터를 최소 제곱법에 의해 최적화할 수 있다.

이 실시예에서의 시료에 대한 상술한 측정결과에 기초하여 막구조 파라미터가 최적화되었을 때, 다음과 같은 결과를 얻었다: 막 두께 d 는 약 54 nm, 주 유전율 좌표의 그래디언트 각은 약 63°, ϵ_{11} 및 ϵ_{33} 는 각각 1.0 및 1.2 이었다.

페닐기의 6 원환 (six-membered ring) 의 면 내 방향과 면의 법선방향의 홀수계수가 1 : 2 인 것을 고려하면, 전체 페닐기의 약 60 % 가, 6 원환의 면을 시료표면으로부터 27° (= 90° - 63°) 로 경사진 상태로 배향된 것으로 결정할 수 있었다. 약 60 % 의 값은 $(1.2 / 1.0) \times (1/2) = 0.6$ 으로부터 얻어진다.

다음으로, 본 발명에 따른 제 3 실시예를 설명한다. 제 3 실시예에서는, 제 2 실시예의 장치 및 시료의 구성과 동일한 구성을 갖는 장치 및 시료를 이용하고, 스테이지 (10) 의 이동에 의해, 면 내 분포를 측정하였다. 이 측정은 컴퓨터 (14) 의 제어하에 자동적으로 이루어졌다. 도 14 는, 컴퓨터 (14) 를 이용한 제어방법을 도시한 흐름도이다.

우선, 측정조건을 컴퓨터 (14) 에 입력한다 (단계 S131). 컴퓨터 (14) 의 제어에 의해, 시료를 측정 위치로 이동시킨다. 시료의 배향을 변경한다 (단계 S132). 그후, 반사강도를 최대화하도록 초점 조정한다 (단계 S134). 그후, 편광을 측정한다 (단계 S135).

다음에, 소정의 방위에 대한 측정이 종료하였는지, 즉, 방위회전이 완료하였는지를 판정한다. (단계 S136). 방위회전이 완료되지 않았으면, 단계 S133 으로 돌아와서, 시료방위를 변경하고 측정결과를 반복한다.

한편, 단계 S136 에서 방위회전이 종료되었다고 판정하면, 측정위치에서의 위상차 Δ 의 변화량 (최대값과 최소값의 차) 과, 진폭비의 인버스 탄젠트 ϕ 의 변화량 (최대값과 최소값의 차) 을 결정한다 (단계 S137).

그후, 시료의 모든 측정위치에서의 측정이 종료하였는지, 즉, 면 내 측정영역이 완료하였는지를 판정한다 (단계 S138). 면 내 측정영역에서의 측정이 완료하면, 처리를 종료한다. 완료되지 않았으면, 단계 S132 로 되돌아와서, 측정위치를 이동시키고, 시료를 다음 측정위치로 이동하여, 상기 처리절차를 반복한다.

제 3 실시예에서는, 제 1 실시예의 경우에서와 마찬가지로, 제 1 측정위치에서의 반사강도로부터 시료의 크기를 최적화하였고, 오토콜리메이터 (11) 를 사용하여 광학적 경사각을 조정하였다. 그후, 제 1 실시예에서와 마찬가지로, 시료를 회전시켜, 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정하였다. 그후, 시료를 소정위치로 이동시키도록, 평행이동 스테이지 (22, 23) 를 제어하였다. 시료를 회전시켜, 상기 위치에서의 반사 적외선의 입사방위 의존성을 측정하였다. 여기서, 중첩 5 mm 간격으로 중첩 각 여섯 지점, 즉, 한 번 25 mm 의 정방향의 영역에서 격자상으로 총 36 지점을 측정하였다. 이 때, 입사방위 간격은 모든 지점에 대해서 60° 이었음을 주의한다.

도 15 는, 제 3 실시예에서 얻어진, 파수 1500 cm^{-1} 의 피크의 위상차 Δ 성분의 최대값과 최소값 사이의 차의 분포를 도시한 도면이다. 위상차 Δ 성분의 최대값과 최소값 사이의 차는, 막 두께와 분자배향의 규칙성을 반영한다. 막 두께의 불규칙성의 면 내 분포는 약 10 % 이었다. 따라서, 관측된 위상차 Δ 성분의 최대값과 최소값 사이의 차의 분포는 페닐기의 배향의 규칙성을 반영한다고 생각될 수도 있다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였다. 제 3 실시예에서 설명한 바와 같이, 컴퓨터를 이용

하여 측정을 자동적으로 수행하는 것이 바람직하다. 도 16 은, 도 1 의 평가장치에서의 컴퓨터 (14) 로 사용되는 컴퓨터 시스템의 구체적인 구성을 도시한 블록도이다.

예를들면, 컴퓨터 시스템에는, 중앙처리장치 (CPU) (51), 프로그램 및 데이터를 저장하는 하드 디스크 장치 (52), 주 메모리 (53), 및 키보드와 마우스와 같은 입력장치 (54) 가 설치된다. 또한, 컴퓨터 시스템에는, CRT 와 같은 표시장치 (55), 자기 테이프와 CD-ROM 과 같은 기록매체 (57) 상에 기록된 데이터를 판독하는 판독장치 (56), 및 인터페이스 장치 (58) 가 설치된다.

인터페이스 장치 (58) 는, 도 1 에 도시된 용기 (1) 내의 FT-IR 장치 (4), 광탄성소자 (6), 검출기 (8), 및 스테이지 (10) 를 CPU (51) 에 접속한다. 이들 구성요소는, CPU (51) 에 의해 인터페이스 장치 (58) 를 통해 제어되며, 그 출력신호들은 CPU (51) 에 의해 수신된다.

또한, 하드 디스크 장치 (52), 주 메모리 (53), 입력장치 (54), 표시장치 (55), 판독장치 (56), 및 인터페이스 장치 (58) 는 CPU (51) 에 접속된다.

상술한 바와 같이 구성된 컴퓨터 시스템에서, 예컨대, 각 실시예에서 실행된 측정을 자동적으로 수행하도록 하는 프로그램을 저장하는 기록매체 (57) 는 판독장치 (56) 에 설치될 수 있다. 그후, 이 프로그램은 기록매체 (57) 로부터 판독되어, 하드 디스크 장치 (52) 에 저장된다. 하드 디스크 장치 (52) 에 저장된 프로그램은 CPU (51) 에 의해 실행되어, 상술한 측정을 자동적으로 수행할 수 있게 한다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 측정함으로써, 글라스 기판 상에 형성된 액정배향막과 같은 유기박막의 두께와 분자배향상태를 결정할 수 있다. 또한, 컴퓨터에 의해 제어된 회전 스테이지상의 상이한 2 방향으로 이동하는 평행 스테이지를 구비한 시료 스테이지를 이용함으로써, 분자배향상태의 면 내 분포를 자동 측정할 수 있다. 또한, 타원형 매퍼처 또는 실린더형 미러를 이용하여, 시료표면으로 조사된 적외선의 형상을 원형으로 함으로써, 시료막의 면 내 불균일성에 기인하는 측정값의 불규칙성을 감소시킬 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1. 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키면서, 일정한 편광상태의 적외선을 시료박막에 입사한 때 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하는 단계,

상기 편광상태의 입사방위 의존성에 기초하여, 상기 시료박막의 광학적 이방성을 결정하는 단계, 및
상기 광학적 이방성에 기초하여, 상기 시료박막에서의 분자 배향상태를 결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 2. 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키면서, 일정한 편광상태의 적외선을 시료박막에 입사한 때 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을, 상기 시료박막 상의 복수의 측정점에서 분석하는 단계, 및

상기 각 측정점에서의 측정결과에 기초하여, 상기 시료박막의 분자 배향상태의 면 내 분포를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 3. 제 1 항에 있어서,

상기 편광상태는, 상기 반사 적외선의 서로 직교하는 2 개의 편광성분간의 위상차와, 상기 2 개의 편광성분의 진폭비의 인버스 탄젠트에 의해 표현되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 4. 제 2 항에 있어서,

상기 편광상태는, 상기 반사 적외선의 서로 직교하는 2 개의 편광성분간의 위상차와, 상기 2 개의 편광성분의 진폭비의 인버스 탄젠트에 의해 표현되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 5. 제 1 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로를 불활성기체 내에 배치하여, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 측정하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 6. 제 2 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로를 불활성기체 내에 배치하여, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 측정하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 7. 제 1 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로를 진공 내에 배치하여, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 분석하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 8. 제 2 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로를 진공 내에 배치하여, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 분석하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 9. 제 1 항에 있어서,

상기 시료박막 상에서 상기 입사 적외선이 조사된 영역은 실질적으로 원형인 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 10. 제 2 항에 있어서,

상기 시료박막 상에서 상기 입사 적외선이 조사된 영역은 실질적으로 원형인 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가방법.

청구항 11. 일정한 편광상태의 적외선을 발생하여 시료박막에 입사시키는 광원,

상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키는 회전 스테이지,

상기 시료박막으로부터 반사된 적외선을 검출하는 검출기, 및

상기 회전 스테이지에 의해 상기시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키면서, 상기 검출기에 의해 검출된 상기 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하고, 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성으로부터 상기 시료박막의 광학적 이방성을 결정하며, 상기 광학적 이방성에 기초하여 상기 시료박막에서의 분자 배향상태를 결정하는 검광자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 12. 제 11 항에 있어서,

상기 회전 스테이지 및 상기 광원을 제어하고, 상기 검출기로부터 검출 데이터를 수신하여, 상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키며, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 자동측정하는 제어기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 13. 일정한 편광상태의 적외선을 발생시켜 시료박막에 입사시키는 광원,

상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키는 회전 스테이지,

상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 평행이동시키는 평행이동 스테이지,

상기 시료박막으로부터 반사한 적외선을 검출하는 검출기, 및

상기 회전 스테이지에 의해 상기 시료표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키고 상기 평행이동 스테이지에 의해 상기 시료박막을 주사하면서, 상기 시료박막의 복수의 측정점에서, 상기 검출기에 의해 검출된 상기 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하고, 상기 각 측정점에서의 측정결과에 기초하여 상기 시료박막의 분자 배향상태를 결정하는 검광자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 14. 제 13 항에 있어서,

상기 회전 스테이지, 상기 평행이동 스테이지, 및 상기 광원을 제어하고, 상기 검출기로부터 검출 데이터를 수신하여, 상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 회전시키며, 상기 반사 적외선의 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성을 자동측정하는 제어기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 15. 제 11 항에 있어서,

상기 편광상태는, 상기 반사 적외선의 서로 직교하는 2 개의 편광성분간의 위상차와, 상기 2 개의 편광성분의 진폭비의 인버스 탄젠트에 의해 표현되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 16. 제 13 항에 있어서,

상기 편광상태는, 상기 반사 적외선의 서로 직교하는 2 개의 편광성분간의 위상차와, 상기 2 개의 편광성분의 진폭비의 인버스 탄젠트에 의해 표현되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 17. 제 11 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로는 불활성기체 내에 배치되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 18. 제 13 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로는 불활성기체 내에 배치되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 19. 제 11 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로는 진공 내에 배치되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 20. 제 13 항에 있어서,

상기 시료박막과 상기 입사 및 반사 적외선 광로는 불활성기체 내에 배치되는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 21. 제 11 항에 있어서,

상기 광원은 푸리에변환 적외분광장치 및 편광자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 22. 제 13 항에 있어서,

상기 광원은 푸리에변환 적외분광장치 및 편광자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향

평가장치.

청구항 23. 제 11 항에 있어서,

상기 시료박막 상에서 상기 입사 적외선이 조사된 영역은 실질적으로 원형인 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 24. 제 13 항에 있어서,

상기 시료박막 상에서 상기 입사 적외선이 조사된 영역은 실질적으로 원형인 것을 특징으로 하는, 박막에서의 분자배향 평가장치.

청구항 25. 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키도록 회전 스테이지를 제어하는 기능, 및

검출기로부터 검출데이터를 수신하여, 광원으로부터 일정한 편광상태의 적외선을 상기 시료박막에 입사한 때에 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하는 기능을,

컴퓨터에 의해 실현하는 프로그램을 저장한 것을 특징으로 하는, 컴퓨터로 판독가능한 기록매체.

청구항 26. 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키도록 회전 스테이지를 제어하는 기능,

검출기로부터 검출데이터를 수신하여, 광원으로부터 일정한 편광상태의 적외선을 상기 시료박막에 입사한 때에 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하는 기능, 및

상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성에 기초하여, 상기 시료박막에서의 분자 배향상태를 결정하는 기능을,

컴퓨터에 의해 실현하는 프로그램을 저장한 것을 특징으로 하는, 컴퓨터로 판독가능한 기록매체.

청구항 27. 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 시료박막을 회전시키도록 회전 스테이지를 제어하는 기능,

상기 시료박막의 표면에 평행한 면 내에서 상기 시료박막을 평행이동시키도록 평행이동 스테이지를 제어하는 기능,

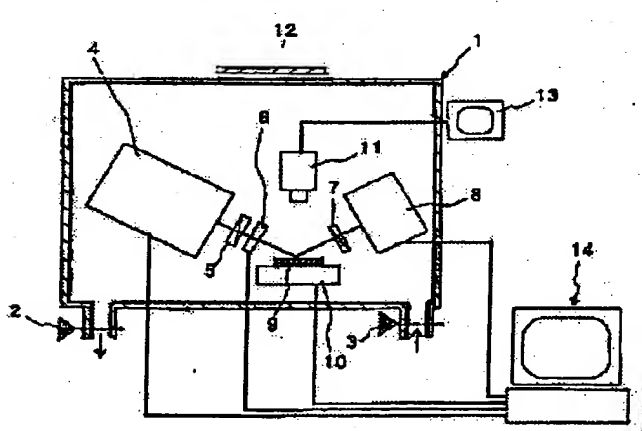
검출기로부터 검출데이터를 수신하여, 광원으로부터 일정한 편광상태의 적외선을 상기 시료박막에 입사한 때에 발생하는 반사 적외선의 편광상태의 입사방위 의존성을 분석하는 기능, 및

상기 각 측정점에서, 상기 편광상태의 상기 입사방위 의존성에 기초하여, 상기 시료박막에서의 분자 배향상태를 결정하는 기능을,

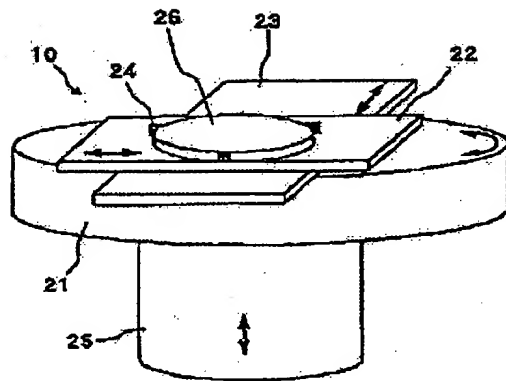
컴퓨터에 의해 실현하는 프로그램을 저장한 것을 특징으로 하는, 컴퓨터로 판독가능한 기록매체.

도면

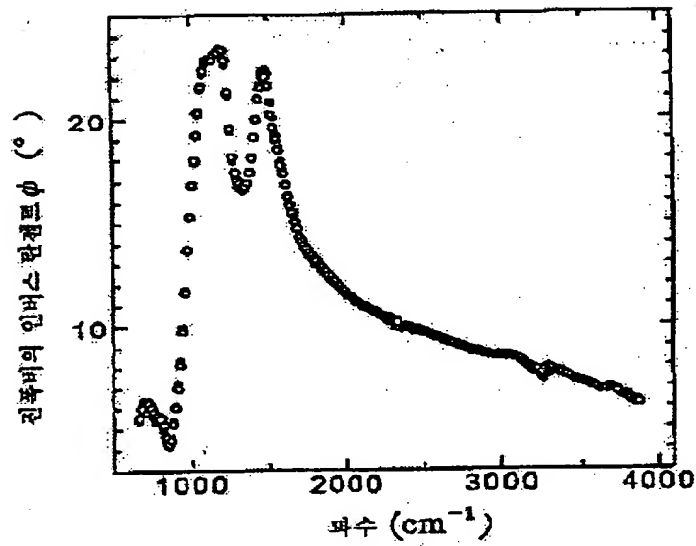
도면1



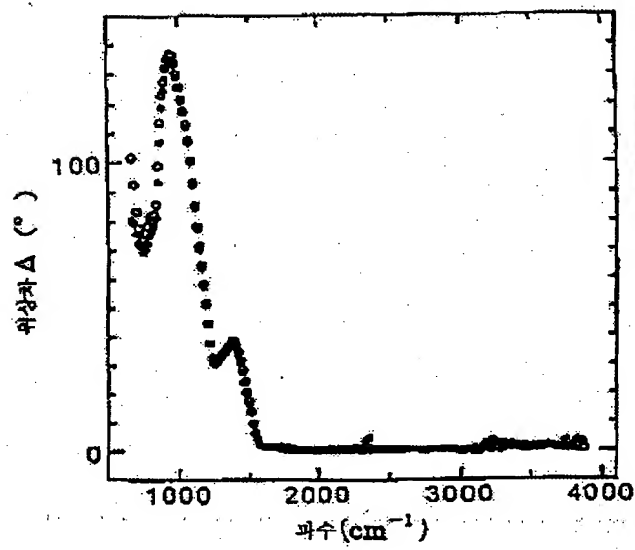
도 12



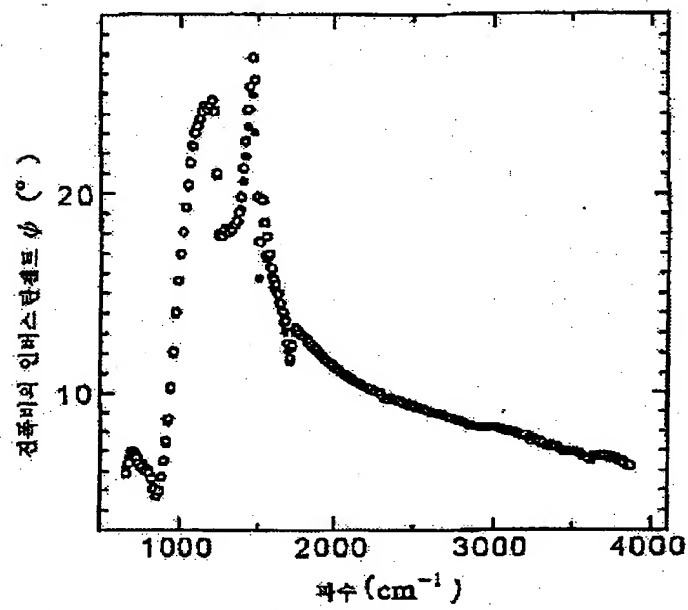
도 13



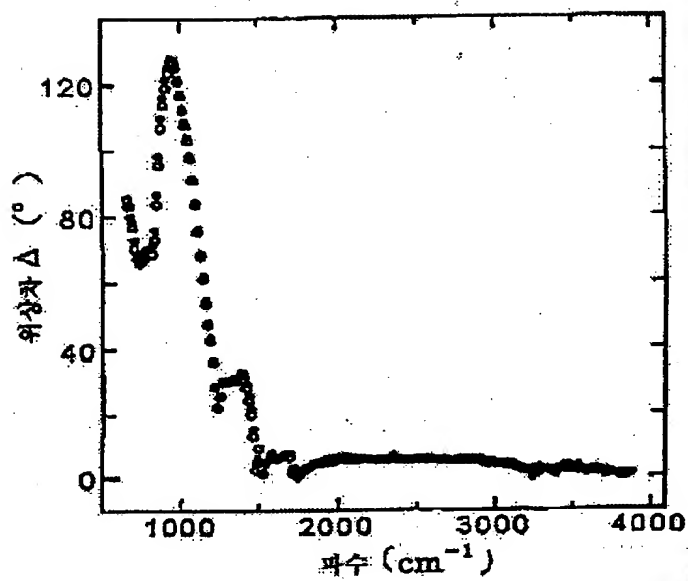
도 24



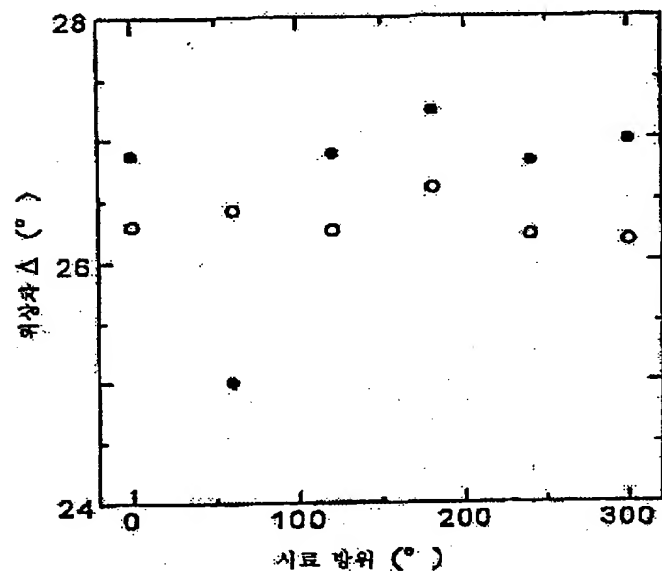
도 25

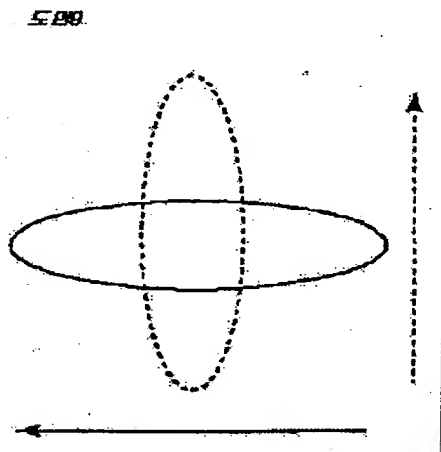
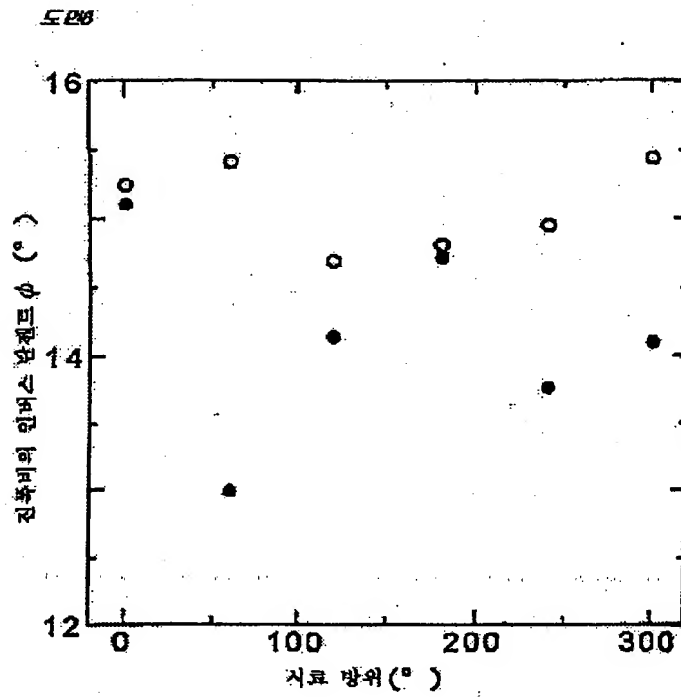


도 20

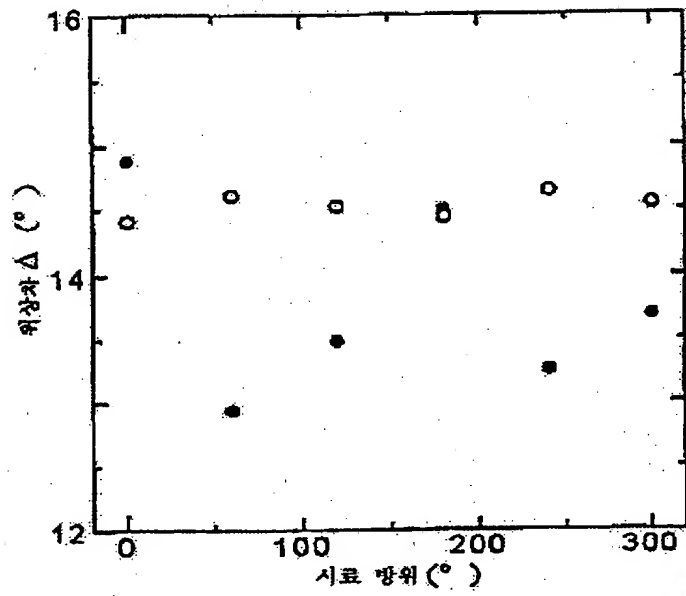


도 21

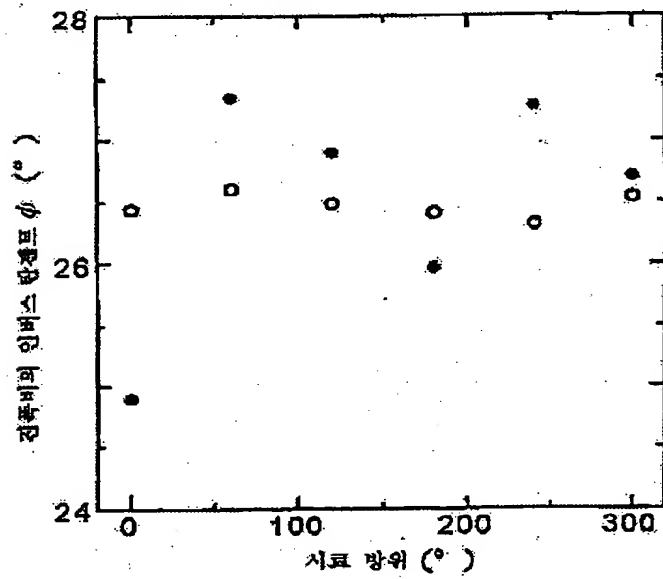




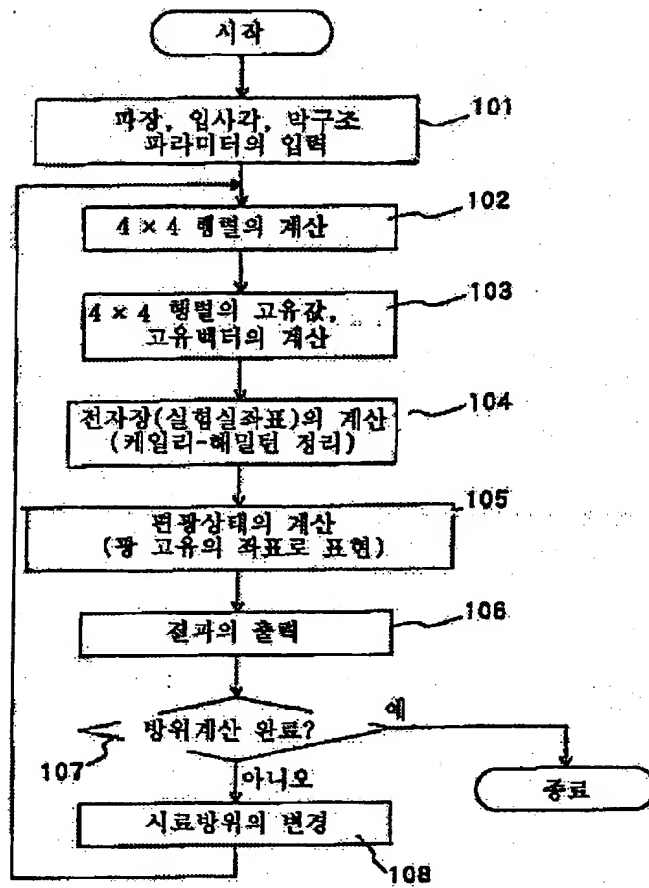
도면 10



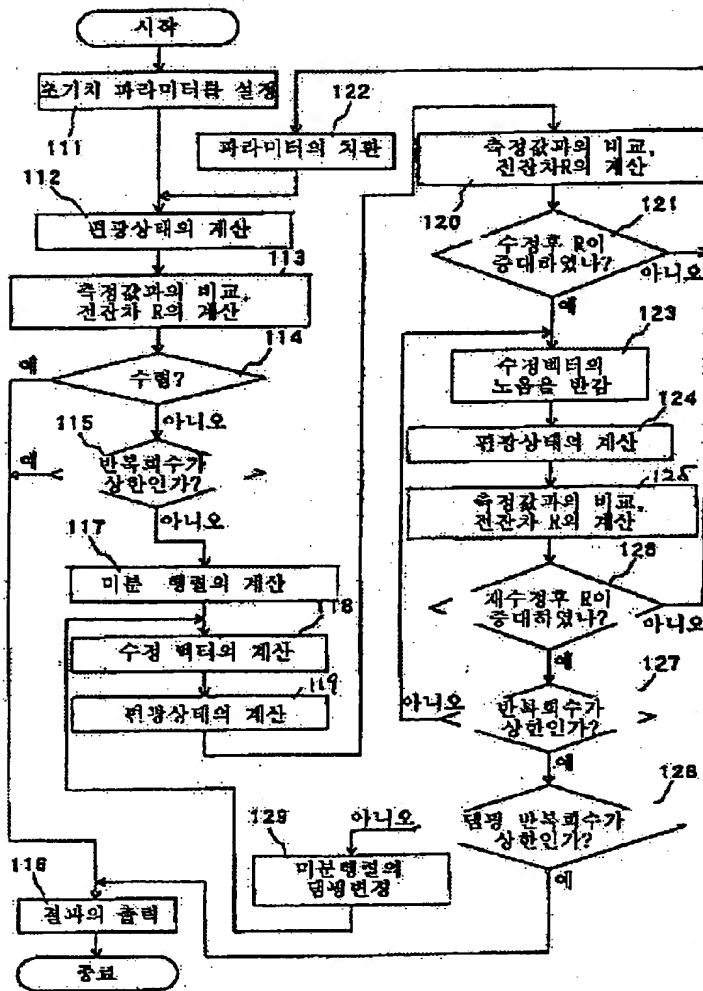
도면 11



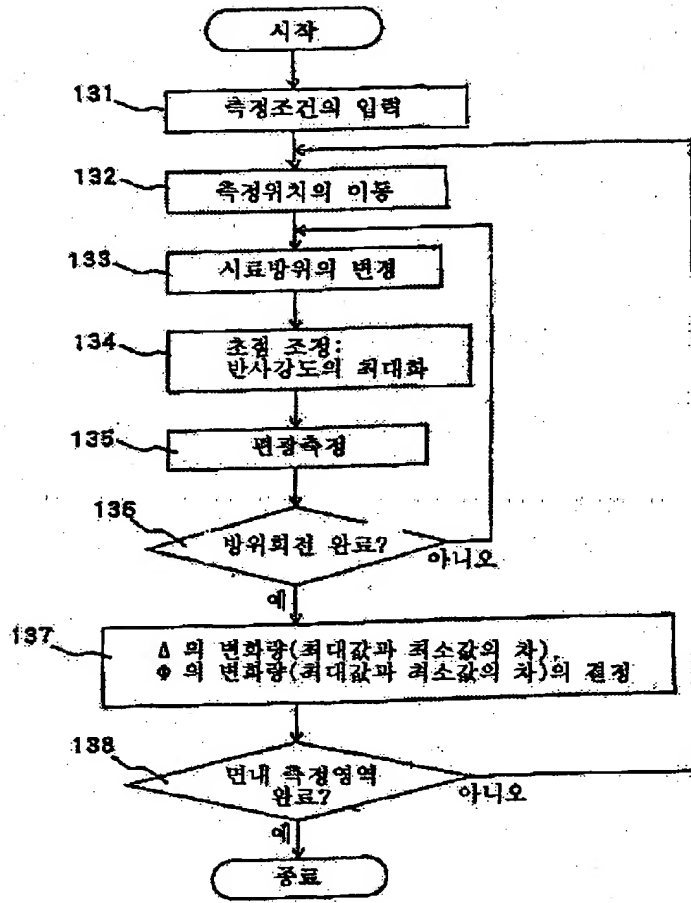
도면 2



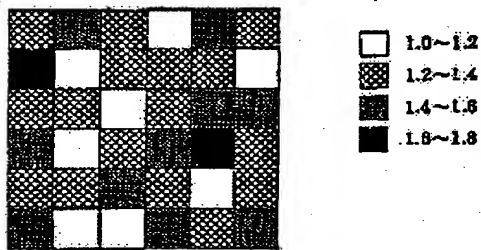
도면 8



도면 4



도면 5



도면 10

